

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 63020411 A  
(43) Date of publication of application: 28.01.1988

(51) Int. Cl C21D 6/00

(21) Application number: 61164547  
(22) Date of filing: 15.07.1986

(71) Applicant: NIPPON STEEL CORP

(72) Inventor: NISHIDA TAKUHIKO

(54) PRODUCTION OF MATERIAL FOR  
PERMANENT MAGNET

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a raw material for a permanent magnet having high magnetic characteristics by melting specifically composed rare earth/boron/ferrous raw material and casting the melt thereof into a casting mold to cast an ingot, then subjecting the ingot to a heat treatment under specific conditions.

CONSTITUTION: The compsn. expressed by the formula I is used for the raw material. In the formula, I, R; ≥1 kinds among Nd, Dy and Tb, (a); 8W30atom%, (c), 2W28atom%. This raw material is melted and the melt thereof is cast into the casting mold to pro-

duce the ingot, thereafter, the ingot is heat-treated for 10minW10hr in an inert atmosphere or vacuum in a 950W1,120°C range. The compsn. expressed by the formula II is otherwise used for the raw material. In the formula, R; ≥1 kinds among Nd, Dy and Tb, X; ≥1 kinds among Co, Si and Al, (a); 8W30atom%, (b); 0.1W20atom%, (c); 2W28atom%.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

Permit No. 8806

Permit No. 8806

## ⑪公開特許公報 (A)

昭63-20411

⑫Int.C11

C 21 D 6/00

識別記号

厅内整理番号

B-7518-4K

⑬公開 昭和63年(1988)1月28日

審査請求 未請求 発明の数 4 (全5頁)

⑭発明の名称 永久磁石用材料の製造方法

⑮特 願 昭61-164547

⑯出 願 昭61(1986)7月15日

⑰免 明 者 西 田 章 彦 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社  
第1技術研究所内

⑱出 願 人 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号

⑲代 理 人 弁理士 大 関 和 夫

## 明細書

1. 発明の名称  
永久磁石用材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1)  $\text{Fe}_{1-x-a} \text{RaBc}$  ( $\text{R}$ はNd, Dy, Tbの少なくとも1種、 $a$ は8~30原子パーセント、 $c$ は2~28原子パーセント)の組成からなる原料を溶解し、鋳型に鋳造して錫片を製造した後、該錫片を950℃乃至1120℃の温度範囲で不活性雰囲気あるいは真空中で10分乃至1時間の熱処理を行うことを特徴とする永久磁石用材料の製造方法

(2)  $\text{Fe}_{1-x-a-b} \text{RaXbBc}$  ( $\text{R}$ はNd, Dy, Tbの少なくとも1種、 $X$ はCo, Si, Alの少なくとも1種、 $a$ は8~30原子パーセント、 $b$ は0.1~2.0原子パーセント、 $c$ は2~28原子パーセント)の組成からなる原料を溶解し、鋳型に鋳造して錫片を製造した後、該錫片を950℃乃至1120℃の温度範囲で不活性雰囲気あるいは真空中で10分乃至1時間の熱処理を行うことを特徴とする永

## 永久磁石用材料の製造方法

(3)  $\text{Fe}_{1-x-a-b-c} \text{RaXbBc}$  ( $\text{R}$ はNd, Dy, Tbの少なくとも1種、 $a$ は8~30原子パーセント、 $b$ は2~28原子パーセント)の組成からなる原料を溶解し、鋳型に鋳造して錫片を製造した後、該錫片を950℃乃至1120℃の温度範囲で不活性雰囲気あるいは真空中で10分乃至1時間の熱処理を行った後急速冷却することを特徴とする永久磁石用材料の製造方法

(4)  $\text{Fe}_{1-x-a-b-c} \text{RaXbBc}$  ( $\text{R}$ はNd, Dy, Tbの少なくとも1種、 $X$ はCo, Si, Alの少なくとも1種、 $a$ は8~30原子パーセント、 $b$ は0.1~2.0原子パーセント、 $c$ は2~28原子パーセント)の組成からなる原料を溶解し、鋳型に鋳造して錫片を製造した後、該錫片を950℃乃至1120℃の温度範囲で不活性雰囲気あるいは真空中で10分乃至1時間の熱処理を行った後急速冷却することを特徴とする永久磁石用材料の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石用材料の製造方法に係り、得られた材料錫を粉砕し、さらに該粉末を成形し焼結焼純等の粉末冶金法による永久磁石の製造に供しようとするものである。

## (従来の技術)

永久磁石材料は一般の家庭で使用される各種の電気製品からコンピューターの周辺機器まで広範囲に用いられている。近年永久磁石材料は電子機器の小型化、高効率化の要求にともない高性能化がばかられている。現在使用されている代表的な永久磁石材料はアルミニコ、ハーベストライド、サマリウム・コバルト磁石であるが、近年新しい高性能永久磁石として希土類・ボロン・鉄を主成分とする永久磁石が提案されている。(特開昭59-46008号公報)

この磁石は原料の鉄、ボロン、希土類金属を高周波溶解し、水冷鋼鋳型などに鋳造して鋳片を入れて、その鋳片をスタンプミル、ジョークラッシュナーなどで粗粉砕し、さらにディスクミル、ボール

ミル、アトライタ等、ジェットミルなどで微粉砕し平均粒径3~10μmの粉末にした後、磁场プレスによって成形し、1000°C~1200°Cで焼結後、400~900°Cで焼純処理して製造される。

## (発明が解決しようとする問題点)

本発明は高磁気特性をもつ永久磁石用材料を簡易な方法により製造しようとするものである。

## (問題点を解決するための手段)

本発明は、 $Fe_{1-x-y}Co_xB_y$ または $Fe_{1-x-y}R_xB_y$ (RはNd、Dy、Tbの少なくとも1種、XはCo、Si、Alの少なくとも1種、yは8~30原子パーセント、xは0.1~2.0原子パーセント、tは2~2.8原子パーセント)の組成からなる原料を溶解し、鋳型に鋳造して鋳片を製造した後、該鋳片を950°C乃至1120°Cの温度範囲で不活性雰囲気あるいは真空中で10分乃至10時間の熱処理を行はあるいは該熱処理後、急速冷却を行うことにより、高磁気特性をもつ永久磁石用の原料を得ようとするものである。

## 以下本発明について説明する。

希土類・ボロン・鉄系永久磁石合金の鋳片の製造には水冷鋼鋳型が用いられたり、鋳片を薄く大きくなりひろげて弁当箱のような鋳型の鋳型に鋳込んだりするなど通常の鋳造方法よりも凝固速度の大きな鋳造方法が採用されている。鋳片の凝固速度を大きくする理由は明らかにされておらず高い磁気特性をもつ焼結磁石を安定して得る方法はまだ十分解明されていない。そこで本発明者は種々検討した結果以下のことを明らかにした。

希土類とボロンおよび鉄を主成分とする永久磁石材料の鋳造組織はボロジ(B)やNdの量によって変化する。希土類元素はNd、Dyなど種々な元素があるが代表的な元素としてNdを選び、以下、鉄-ボロン-Nd系について具体的に説明する。

Fe-B-Nd系磁石材料の鋳造組織はボロジ(B)やNdの量によって変化するが、通常Nd、Fe、Bなる組成がなる正方晶結晶(以下T<sub>1</sub>相といふ)が主相であって、その他にNdが8割以上をしめるNd-Fe-B化合物(以下Ndrich相といふ)、Bを

5重量%以上を含むNd-Fe-B化合物(以下Brich相といふ)およびFe相からなる。Ndrich相とBrich相は主相のT<sub>1</sub>相のなかに一定の幅をもった帶状の組織として現われ、Fe相は板状晶品ないしは球状粒子として主相のT<sub>1</sub>相の結晶粒内に点在する。

通常の鋳鉄の鋳型を用いて2.0mm厚さの鋳片を製造した場合、主相のT<sub>1</sub>相はその巾が100μm程度になり、Ndrich相とBrich相は10μm以上の中である場合に局在し、Nd量やB量が少ない成分系ではFe相が多量に現われることがわかった。

水冷鋼鋳型を用いて5mm厚さの鋳片を製造した場合は主相のT<sub>1</sub>相は1.0μm以下になり、Ndrich相とBrich相は2.0μm以下になり、とくに鋳型に接した部分はT<sub>1</sub>相、Ndrich相、Brich相とともに非常に微細化される。またNd量やB量が少ない成分系においてもFe相は少量しか現われないことがわかった。

これらの鋳片を粉砕して焼結磁石を製造したところ、通常鋳型の場合は焼結磁石の磁気特性が大きくばらつき安定した特性が得られなかった。と

中にFe相が多い場合は焼結体の保磁力はほとんど零に近い。水冷鋼鋳型による鋳片からは比較的安定した磁気特性が得られたが、保磁力のばらつきがかなり大きいことがわかった。これらの検討の結果、鋳片の凝固速度が大きいほど焼結磁石の磁気特性は安定することが明らかになった。

しかしながら水冷鋼鋳型のような凝固速度の大きい鋳片の場合にも問題点が多い。鋳型に接した部分の組織が微細化されることが明らかになつたが、主相のT<sub>1</sub>相は幅が5μm以下、Ndrich相およびBrich相はその幅が1μm以下であり、この鋳片を粉碎して焼結磁石を製造すると結晶粒の大きなものと小さなものが混在した状態になって磁性のばらつきをもたらすことが明らかになった。

そこで、磁気特性が安定してかつ磁石の強さを表す最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>の高いものが得られる焼結磁石の冶金的組織を観察検討した結果、主相のT<sub>1</sub>相の結晶粒径が3から3.0μm、Ndrich相およびBrich相の粒径は1から2.0μmでかつNdrich相とBrich相が主相のT<sub>1</sub>相をとりかこん

だような組織がえられ、Fe相の割合が1.0%以下、望ましくは5%以下であることを明らかにした。

このような組織を得るためには粉体の出発原料である鋳片における組織のバランスが重要である。そのためには鋳片を熱処理することが極めて有効であることをみいたした。たとえば、水冷鋼鋳型で製造した鋳片を950°Cから1120°Cの温度範囲でアルゴン雰囲気ないし真空中で1.0分から1.0時間加熱すると鋳片の組織として主相のT<sub>1</sub>相は1.0～1.00μmになり、Ndrich相とBrich相の幅は3から3.0μmになり鋳片全体の組織は均一化される。また通常の鋳型で製造した鋳片においても950°Cから1120°Cの熱処理により組織が均一化されてNdrich相やBrich相の局在がなくなり、同時に有害なFe相がなくなることがわかった。このような熱処理を行なった鋳片から粉体をつくりて焼結磁石を製造すると磁気特性が極めて高い値で安定してくに保磁力が安定することがわかった。熱処理温度を950°Cから1120°Cに限定した理由は950°C以下では鋳片の組織

を構成する元素の拡散が遅くて目的とする組織の調整ができないこと、また1120°C以上では組織を構成する組成が変化してしまい同様に組織調整が困難になるからである。熱処理時間としては950°Cから1120°Cの範囲内で低温ほど長く、高温ほど短時間で安定した組織調整が行なえる。希土類元素を含む合金鋳片は非常に酸化されやすいため、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気中か真空中で熱処理する必要がある。さらに熱処理後急速冷却を行なうと後工程の粉碎が容易になり粉体製造が効果的になり酸化防止にも役立つ。さらに成分系によってはFe相が熱処理により一旦減少しても冷却が遅いと再び現われるなどの現象がおこるが、急速冷却はそれを阻止するためこの点からも有利である。冷却はアルゴンガスなどのガス冷却でよく、さらに水焼入れなどの急冷が望ましい。このような熱処理を行なうことによって磁気特性の安定した高性能永久磁石の製造が可能になった。

上述の説明では希土類・ボロン・鉄系を主体と

した成分系において主に希土類としてNdを選んで説明したが、Nd量の一部を他の希土類元素Y、Tbで代替した場合やCo, Al, Siなどの元素を加えた場合も鋳片の熱処理により同じ効果が現われる。またCo, Al, Siの添加により保磁力が増大して磁石としての温度特性が向上する効果もある。

ここで本発明においてR, X, Bの範囲を特定した理由について説明する。

R(Nd, Dy, Tb)は0at%以下では磁性を発生するための化合物(Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B、主相)が形成されず、また3.0at%を超えると酸化し燃焼しやすい、また高価である等の理由から8～3.0at%とした。

X(Co, Si, Al)は保持力を上げるために添加されるもので、0.1at%未満では効果がなく、また2.0at%を超えるとFe分が少くなり残留磁気Brが減少するので0.1～2.0at%とした。

BはFe, Rとの関係で範囲が定まるものであるが保持力を1kOe以上にするためには2.0at%以上が必要であり、高密度にするためには2.8%以下であることが必要であるので2～2.8at%

とした。

## (実施例)

## 実施例 1

希土類・ボラン・鉄を主成分とする5mm厚の錫片を、原料を高周波溶解炉によって溶解して製造した。この錫片をアルゴン雰囲気中で950℃から1100℃で熱処理し水焼入れした。この錫片をショーグラッジャーで粗粉砕した後ボールミルで平均5μmの粉末にした。粉末は磁場プレスによって圧力2t/cm<sup>2</sup>、磁場15KGで成形し、アルゴン中で1000℃で1時間の焼結後、650℃で1時間の焼純を行なった。焼結体の磁気特性として残留磁束密度Br、保磁力Hc、最大エネルギー積(BH)<sub>max</sub>を測定した。その値を第1表に示す。表には比較のために熱処理を行なわなかった場合についても記した。

第1表

成 分 比 (原子比)	熱処理条件	Hc(KOe)	Br(KG)	(BH) <sub>max</sub> (BH) <sub>max</sub>	錫片の組織
(Nd <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>80</sub>	錫造のまま	3.0	10.0	16	T <sub>1</sub> 相 5 μm Nd-rich相 0.5 μm
	1050℃×1h 烟冷	11.0	10.5	28	T <sub>1</sub> 相 2.2 μm Nd-rich相 0.6 μm
	1050℃×1h 水焼入	11.0	11.0	30	T <sub>1</sub> 相 2.0 μm Nd-rich相 0.5 μm
(Nd <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>80</sub> B <sub>4</sub> Si <sub>6</sub>	錫造のまま	2.5	10.0	17	T <sub>1</sub> 相 3.0 μm Nd-rich相 0.2 μm
	1000℃×1h アルゴン急冷	8.0	13.0	38	T <sub>1</sub> 相 8.0 μm Nd-rich相 1.0 μm
	錫造のまま	6.0	11.5	28	T <sub>1</sub> 相 3.0 μm Nd-rich相 0.4 μm
(Nd <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>80</sub> C <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Fe <sub>1.2</sub>	1020℃×4h 烟冷	15.0	11.5	34	T <sub>1</sub> 相 5.5 μm Nd-rich相 0.7 μm
	1020℃×4h 水焼入	19.0	11.7	36	T <sub>1</sub> 相 5.0 μm Nd-rich相 1.5 μm
	錫造のまま	8.0	12.5	35	T <sub>1</sub> 相 4.0 μm Nd-rich相 0.2 μm
(Nd <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> ) <sub>80</sub> Co <sub>10</sub> Al <sub>10</sub> Fe <sub>1.2</sub>	1080℃×10分 水焼入	12.0	13.0	39	T <sub>1</sub> 相 4.0 μm Nd-rich相 2.0 μm
	錫造のまま	12.5	12.5	33	T <sub>1</sub> 相 4.2 μm Nd-rich相 0.3 μm
	1030℃×4h アルゴン急冷	18.0	12.9	39	T <sub>1</sub> 相 4.0 μm Nd-rich相 1.5 μm

(発明の効果)

本発明によれば、焼結永久磁石として高い磁気特性をもち、しかも安定した製品の製造に供する永久磁石用材料を極めて簡単に製造することが出来るので、本発明は産業上極めて有用である。

特許出願人 新日本製鐵株式会社

代理大犬岡和 外  
